



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01M 4/04, 6/40, 10/40, 4/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/44576 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Oktober 1998 (08.10.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01763 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. März 1998 (25.03.98) (30) Prioritätsdaten: 197 13 072.0 27. März 1997 (27.03.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUER, Stephan [DE/DE]; Hauptstrasse 65a, D-67126 Hochdorf-Assenheim (DE). WEINGART, Franz [DE/DE]; Im Enkler 39a, D-69181 Leimen (DE). BRONSTERT, Bernd [DE/DE]; Zanderstrasse 35, D-67166 Otterstadt (DE). MÖHWALD, Helmut [DE/DE]; Markwardstrasse 16, D-76855 Annweiler (DE). KESSLER, Thomas [DE/DE]; Mutterstadter Strasse 113, D-67105 Schifferstadt (DE). BURKHARDT, Uwe [DE/DE]; Hauptstrasse 67, D-67468 Frankenstein (DE). HENNENBERGER, Florian [DE/DE]; Chenover Strasse 8, D-67117 Limburgerhof (DE). (74) Anwälte: ISENBRUCK, Günter usw.; Bardehle et al, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Mit einem Hinweis bezüglich einen Prioritätsanspruch, der als nicht abgegeben gilt.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SHAPED BODIES FOR LITHIUM ION BATTERIES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FORMKÖRPERN FÜR LITHIUMIONENBATTERIEN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing shaped bodies, preferably for a film-like shaped body, comprising the following steps: I) compounding and melt extrusion of a mixture (I) comprising a mixture (II) containing a) 1 to 95 wt. % of at least a pigment (III) with a primary particle size ranging from 5 nm to 20mm, selected from the group consisting of one electrochemically inert solid (IIIa), of a compound (IIIb) capable of giving off lithium ions when charged, and a compound (IIIc), capable of receiving lithium ions when charged, and a mixture of solid (IIIa) with compounds (IIIb) or compound (IIIc), b) 5 to 99 wt. % of at least one polymer binding agent (IV), and c) 0 to 200 wt. % of at least one softening agent (V) in relation to the overall amount of constituents a) and b), wherein the weight percentage of mixture (II) in mixture (I) ranges from 1 to 100 wt. %, and excluding mixtures (I) comprising mixtures (II) containing a copolymer consisting of vinylidene fluoride (Vdf) and hexafluoropropylene (HFP) with a HFP content ranging from 8 to 25 wt. % as a polymer binding agent (IV) and a compound as a softening agent (V) which is selected from the group consisting of dibutyl phthalate, dimethyl phthalate, diethyl phthalate, tris(butoxy)ethyl phosphate, propylene carbonate, ethylene carbonate, trimethyl trimellitate and mixtures thereof.</p>		
(57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, vorzugsweise eines folienförmigen Formkörpers, das folgende Stufe umfaßt: I) compoundieren und Schmelzextrudieren einer Mischung (I), die ein Gemisch (II) umfaßt, das enthält: a) 1 bis 95 Gew.-% mindestens eines Pigments (III) mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 nm, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem elektrochemisch inerten Feststoff (IIIa), einer beim Laden zur Abgabe von Lithiumionen befähigte Verbindung (IIIb) und einer beim Laden zur Aufnahme von Lithiumionen befähigten Verbindung (IIIc), und einem Gemisch des Feststoffs (IIIa) mit der Verbindung (IIIb) oder der Verbindung (IIIc), b) 5 bis 99 Gew.-% mindestens eines polymeren Bindemittels (IV), und c) 0 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) und b), mindestens eines Weichmachers V, wobei der Gewichtsanteil des Gemischs (II) an der Mischung (I) 1 bis 100 Gew.-% beträgt, und wobei Mischungen (I) umfassend Gemische (II) enthaltend als polymeres Bindemittel (IV) ein Copolymer aus Vinylidenfluorid (VdF) und Hexafluorpropylen (HFP) mit einem Gehalt an HFP von 8 bis 25 Gew.-% und als Weichmacher (V) eine Verbindung, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Dibutylphthalat, Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Tris(butoxy)ethylphosphat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Trimethyltrimellitat und Gemischen davon, ausgeschlossen sind.</p>		

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-516496

(P2001-516496A)

(43) 公表日 平成13年9月25日 (2001.9.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z
4/02		4/02	B
4/04		4/04	A
4/58		4/58	
4/62		4/62	Z
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 53 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-541130
(86) (22) 出願日 平成10年3月25日 (1998.3.25)
(85) 翻訳文提出日 平成11年9月27日 (1999.9.27)
(86) 国際出願番号 P C T / E P 9 8 / 0 1 7 6 3
(87) 国際公開番号 W O . 9 . 8 / 4 4 5 7 6
(87) 国際公開日 平成10年10月8日 (1998.10.8)
(31) 優先権主張番号 1 9 7 1 3 0 7 2 . 0
(32) 優先日 平成9年3月27日 (1997.3.27)
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ
フト
ドイツ国、D-67056、ルートヴィヒス
ハーフェン
(72) 発明者 パウア、シュテファン
ドイツ国、D-67126、ホッホドルファー
センハイム、ハウプトシュトラッセ、65ア
ー
(72) 発明者 ヴァインガルト、フランツ
ドイツ国、D-69181、ライメン、イム、
エンクラー、39アー
(74) 代理人 弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池用成形部品の製造

(57) 【要約】

成形部品、好ましくはシート状成形部品の製造する方法であって、その方法は以下の工程から成る、I) 以下、
a) 一次粒径 5 nm ~ 20 μm を有し、電気化学的に不活性な固体 III a と、充電中にリチウムイオンを放出することが可能である化合物 III b と、そして、充電中にリチウムイオンを吸収することが可能である化合物 III c と、そして、固体 III a と化合物 III b または化合物 II I c との混合物と、からなる群から選択される少なくとも 1 つの顔料 III を 1 ~ 9 5 重量% と、b) 少なくとも 1 つのポリマーバインダ IV を 5 ~ 9 9 重量% と、c) 成分 a) および b) の合計量に基づいて、少なくとも 1 つの可塑剤 V を 0 ~ 2 0 0 重量% と、を含有する配合物 II を含んでなる混合物 I の配合および溶融押し出し工程であって、ここにおいて、混合物 I 内の配合物 II の重量比が、1 ~ 1 0 0 重量% であり、かつ、ここにおいて、ポリマーバインダ IV として、フッ化ビニリデン (V d F) およびヘキサフルオロプロピレン (H F P) の共重合体であって、H F P 含有率 8 ~ 2 5 重量% を有するものと、可塑剤 V として、ジブチルフタレート、ジメチルフ

タレート、ジエチルフタレート、トリス (ブトキシエチル) ホスフェート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、トリメチルトリメリテート、およびそれらの混合物からなる群から選択される化合物と、を含む配合物 II を含んでなる混合物 I は除外する。

【特許請求の範囲】

1. I) 以下の工程、即ち、

a) 電気化学的に不活性な固体III a と、充電中にリチウムイオンを放出することが可能である化合物III b と、そして、充電中にリチウムイオンを吸収することが可能である化合物III c と、そして、固体III a と化合物III b または化合物III c との混合物、とからなる群から選択される少なくとも1つの一次粒径5 nm ~ 20 μ mを有する顔料IIIを、1 ~ 95重量%と、

b) 少なくとも1つのポリマーバイндаIVを5 ~ 99重量%と、

c) 成分a) およびb) の合計量に基づいて、少なくとも1つの可塑剤Vを、0 ~ 200重量%と、を含有する配合物IIを含んでなる混合物Iの配合および溶融押し出し工程を包含することを特徴とする成形部品、好ましくはシート状成形部品の製造方法であって、

混合物I中の配合物IIの重量比が、1 ~ 100重量%であり、かつ、

ポリマーバイндаIVとして、フッ化ビニリデン(VdF) およびヘキサフルオロプロピレン(HFP)の共重合体であって、HFP含有率8 ~ 25重量%を有するものと、可塑剤Vとして、ジブチルフタレート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、トリス(ブトキシエチル)ホスフェート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、トリメチルトリメリテート、およびそれらの混合物からなる群から選択される化合物と、を含む配合物IIを含んでなる混合物Iは除外する、製造方法。

2. 顔料IIIが、元素周期表の第1、第2、第3もしくは第4主族の典型元素または第4副族の遷移元素の酸化物、混合酸化物、ケイ酸塩、硫酸塩、炭酸塩、リン酸塩、窒化物、アミド、イミドおよび炭化物からなる群から選択される無機の固体、好ましくは無機の塩基性固体と、

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリ(フッ化ビニリデン)と、ポリアミドと、ポリイミドと、およびこの種のポリマーを含む固体分散物とからなる群から選択されるポリマーと、さらに

それらの2つ以上の混合物、とからなる群から選択される固体III aである請求

項1に記載の方法。

3. 顔料IIIが、充電中リチウムイオンを放出することが可能であって、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0 < x, y, z \leq 1$)、 Li_xMnO_2 ($0 < x \leq 1$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$)、 Li_xMoO_2 ($0 < x \leq 2$)、 Li_xMnO_3 ($0 < x \leq 1$)、 Li_xMnO_2 ($0 < x \leq 2$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$)、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2.5$)、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 3.5$)、 Li_xVO_2 ($0 < x \leq 1$)、 Li_xWO_2 ($0 < x \leq 1$)、 Li_xWO_3 ($0 < x \leq 1$)、 Li_xTiO_2 ($0 < x \leq 1$)、 $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$)、 Li_xRuO_2 ($0 < x \leq 1$)、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 2$)、 $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$)、 $\text{Li}_x\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 3$)、 $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{O}_4$ ($0 < x \leq 3.8$)、 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{S}_5$ ($0 < x \leq 1.8$)、 $\text{Li}_x\text{Ta}_2\text{S}_2$ ($0 < x \leq 1$)、 Li_xFeS ($0 < x \leq 1$)、 Li_xFeS_2 ($0 < x \leq 1$)、 Li_xNbS_2 ($0 < x \leq 2.4$)、 Li_xMoS_2 ($0 < x \leq 3$)、 Li_xTiS_2 ($0 < x \leq 2$)、 Li_xZrS_2 ($0 < x \leq 2$)、 Li_xNbSe_2 ($0 < x \leq 3$)、 Li_xVSe_2 ($0 < x \leq 1$)、 Li_xNiPS_2 ($0 < x \leq 1.5$)、 Li_xFePS_2 ($0 < x \leq 1.5$)、 $\text{LiNi}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{VO}_4$ ($1 \geq x \geq 0$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)、 LiFeO_2 、 LiCrTiO_4 、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{L}_c\text{O}_d$ ($1.15 \geq a > 0$ 、 $1.3 \geq b+c \geq 0.8$ 、 $2.5 \geq d \geq 1.7$ 、 $M=\text{Ni}$ 、 Co 、 Mn 、 $L=\text{Ti}$ 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、アルカリ土金属)、 $\text{LiCu}_x\text{IIICu}_y\text{IIIMn}_{(2-(x+y))}\text{O}_4$ ($2 > x+y \geq 0$)、 LiCrTiO_4 、 $\text{LiGa}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.1 \geq x \geq 0$)、一般構造： $-\text{[C(S}_x\text{)]}_n-$ のポリカルボンスルフィド、 V_2O_5 と、それらの2つ以上の混合物と、そして、化合物IIIbと固体IIIaとの混合物とからなる群から選択される化合物IIIbであり、そして、混合物Iがさらに、配合物IIに基づ

いて0.1～20重量%の導電性ブラックを含んでいる請求項1または2に記載の方法。

4. 顔料IIIが、充電中リチウムイオンを吸収することが可能であり、そして、

リチウム、リチウム含有金属合金、微粉化カーボンブラック、天然および合成黒鉛、合成的に黒鉛化したカーボンドスト、炭素繊維、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化モリブデン、酸化タングステン、チタン炭酸塩、モリブデン炭酸塩、亜鉛炭酸塩、 $Li_xM_ySiO_z$ ($1 > x \geq 0$, $1 > y \geq 0$, $z > 0$)、 Sn_2BPO_4 、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリフェニレン、リチウム金属化合物 Li_xM ($M = Sn, Bi, Sb, Zn, Cd, Pb$ で $5 \geq x \geq 0$ である)、 $Li-Sn-Cd$ 、 CdO 、 PbO と、それらの2つ以上の混合物と、化合物III c と固体III a との混合物とからなる群から選択される化合物III c であり、そして、混合物I にさらに、配合物II に基づいて最大20重量%の導電性ブラックを含んでいる請求項1 または2 に記載の方法。

5. 混合物I が溶融押し出しの間または後に架橋される請求項1 乃至4 のいずれかに記載の方法。

6. 混合物が、可塑化単軸スクリュウ押出機、同方向回転二軸押出機、異方向回転二軸スクリュウ押出機、二軸連続ニーダーおよび連続多軸押出機、およびそれらの2つ以上の組合せからなる群から選択される装置により溶融押し出しされる、前出の請求項のいずれか1 項に記載の方法。

7. (I) 請求項1 に記載の、混合物I の配合および溶融押し出しによる少なくとも1つの第一層の調製であって、前記混合物が、それぞれ請求項3 および4 に記載の、固体III b または固体III c を含む配合物II からなるものと、

(II) 請求項1 に記載の、混合物I の配合および溶融押し出しによる少なくとも1つの第二層の調製であって、前記混合物が、請求項2 に記載の固体III a を含む配合物II からなり、そして、固体III b または固体III c を含まないものと、そして

て、

(III) 引き続き少なくとも1つの第一層および少なくとも1つの第二層を従来の貼り合わせ法により合体させること、

の各工程からなる方法によって、複合体本体を製造する方法。

8. I) 以下の工程、即ち、

a) 電気化学的に不活性な固体III a と、充電中リチウムイオンを放出できる化合物III b と、充電中リチウムイオンを吸収できる化合物III c と、そして固体III a と化合物III b または化合物III c との混合物と、からなる群から選択される少なくとも1つの一次粒径が5 nm~20 μ mの顔料IIIの1~95重量%と、
b) 少なくとも1つのポリマーバインダIVの5~99重量%と、
c) 成分a) およびb) の合計量に基づいて、0~200重量%の、少なくとも1つの可塑剤Vと、を含有する配合物IIからなる混合物Iの配合および溶融押し出し工程を包含する方法によって得ることのできる成形部品、好ましくはシート状の成形部品であって、

混合物I内の配合物IIの重量比が、1~100重量%であり、かつ、ポリマーバインダIVとして、フッ化ビニリデン(VdF)およびヘキサフルオロプロピレン(HFP)の共重合体であって、HFP含有率8~25重量%を有するものと、可塑剤Vとして、ジブチルフタレート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、トリス(ブトキシエチル)ホスフェート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、トリメチルトリメリテート、およびそれらの混合物からなる群から選択される化合物と、を含む配合物IIを含んでなる混合物Iを除外する成形部品。

9. (I) 請求項1に記載の混合物Iの配合と溶融押し出しによる、少なくとも1つの第一層の調製であって、前記混合物が、それぞれ請求項3および4に記載の、固体III b または固体III c を含む配合物IIからなるもの、

(II) 請求項1に記載の混合物Iの配合と溶融押し出しによる、少なくとも1つの第二層の調製であって、前記混合物が、請求項2に記載の、固体III a を含む配

合物IIからなり、かつ固体III b または固体III c を含まないもの、そして、

(III) 引き続く少なくとも1つの第一層および少なくとも1つの第二層を従来の貼り合わせ法により合体させること、

の各工程から成る方法によって、得ることができる複合体本体。

10. 請求項8に記載の成形部品、または請求項1乃至6のいずれかの方法によ

り調製する成形部品、または請求項9に記載の複合体本体、もしくは請求項7に記載の方法により調製する複合体本体の、固体電解質、セパレータ、電極、センサ、エレクトロクロミックウインドウ、ディスプレイ、コンデンサまたはイオン伝導性フィルムの製造への使用。

11. 請求項8に記載の成形部品、または請求項1乃至6のいずれか1項に記載の方法によって製造した成形部品、または請求項9に記載の複合体、または請求項7に記載の方法によって製造した複合体からなるセパレータ、固体電解質、電極、センサ、エレクトロクロミックウインドウ、ディスプレイ、コンデンサまたはイオン伝導性の箔。

12. 請求項11に記載のセパレータ、固体電解質または電極、またはそれらの2つ以上の組合せからなる電気化学的電池。

13. 自動車用電池、電気器具用電池またはフラット型電池としての請求項12に記載の電気化学的電池の使用。

【発明の詳細な説明】

リチウムイオン電池用成形部品の製造

本発明は、成形部品、とりわけ電気化学的電池用の固体電解質、セパレータおよび電極に適し、かつ、好ましくは溶融押し出しによる電気化学的電池用のシート状成形部品、

固体電解質、セパレータ、電極、センサ、エレクトロクロミックウインドウ、ディスプレイ、コンデンサおよびイオン伝導性箔であって、本質的にそれぞれこの種の成形品からなるもの、

並びに、この種の固体電解質、セパレータおよび／または電極からなる電気化学的電池、の製造法に関する。

電気化学的電池、特に再充電可能なものは、例えば「Ullmann' s Encyclopedia of Industrial Chemistry」、第5版、A3巻、VCH Verlagsgesellschaft mbH、Weinheim、1985、pp. 343-397に見られるように一般に公知である。

これらの電池の中で、特に二次電池として、リチウム電池およびリチウムイオン電池は、それらの高い比エネルギー貯蔵密度の故に特別な位置を占めている。

とりわけ「U l l m a n n」からの上記の引用に記載されているように、この種の電池は、その正極にリチウムイオンおよびマンガン、コバルト、バナジウムまたはニッケルのイオンを含有する混合酸化物を含んでなり、このような混合酸化物は、化学量論的に最も単純なケースでは、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiV_2O_5 または LiNiO_2 としてふさわしく記述される。

これら混合酸化物は、リチウムイオンをその格子中にインターカレートできる化合物、例えば黒鉛と可逆的に反応し、この過程において、リチウムイオンは結

晶格子中から取り出され、そしてこの格子中の金属イオン、例えばマンガンイオン、コバルトイオンまたはニッケルイオンは酸化される。この反応は、電気化学的電池において、リチウムイオンを吸収する化合物、換言すれば負極材料により電気エネルギーを貯蔵するのに利用され、リチウム含有混合酸化物、換言すれば正極材料は、それを介してリチウムイオンが混合酸化物から負極材料内に移行する（充電操作）電解質により隔離されている。

そうする際に、リチウムイオンを可逆的に蓄えるのに適している化合物は、通常バインダによって、コレクタ電極に固定される。

電池が充電されるとき、電子は外部電圧源を通して流れ、リチウム陽イオンは電解質を通して負極材料に向かう。電池が用いられる場合、リチウム陽イオンは電解質を通して流れるのに対し、電子は負荷の中を通して負極材料から混合酸化物（正極材料）に流れる。

電気化学的電池内部における短絡を避けるために、2つの電極の間に電気的には絶縁性だが、リチウム陽イオン透過性の層、固体電極またはセパレータがある。

公知のように、固体電解質およびセパレータは、リチウムイオンの伝導性を強化するために、リチウム陽イオンを含有し分離可能な化合物と、通常さらに溶媒のような添加剤を組み込んだものを内包する支持材料からなる。

これに関して、固体電解質は電気化学的電池において、溶媒無しでか、あるいは溶媒を使用する場合、主に物理的に拘束された形態の後者を含んで用いられる材料と理解される。

固体電解質またはセパレータを調製するための一般的な方法は、リチウム陽イオンを含む化合物と、もし必要なら、さらに添加剤を支持体に加えた支持材料か

らの溶液を塗布し、しかる後、溶媒を蒸発させるものである。

例えば米国特許第5540741号および米国特許第5478668号により提案される1つの支持材料は、二フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロペンからの共重合体である。

上記刊行物によるこれら電池箔の製造は、固体、可塑剤およびバインダを分散させることを含む（表を参照のこと）。

	陽極	負極	セパレータ
固体	黒鉛	LiMn_2O_4	エーロジル
可塑剤	ジブチルフタレート	ジブチルフタレート	ジブチルフタレート
バインダー	COPO (PVDF/HFP)	COPO (PVDF/HFP)	COPO (PVDF/HFP)
溶媒	アセトン	アセトン	アセトン
抽出用溶媒	ジエチルエーテル	ジエチルエーテル	ジエチルエーテル

分散物はそれからキャストされ、そしてフィルムは乾燥される。それから可塑剤がジエチルエーテルにより抽出される。バインダーは弗化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロペン（8～25%）のランダム共重合体である。

そこに記載される方法は、以下の欠点を有する。

1. 有機溶媒の使用
2. フィルムを乾燥させねばならない
3. 可塑剤の抽出が必要である
4. 抽出用溶剤は、爆発性である
5. シートからの可塑剤の抽出は、100%有効ではない。

また、ポリマー（アルキレン酸化物）を基剤とする固体電解質も公知であり、これら固体電解質は、例えば欧州特許公開第559317号、欧州特許公開第576686号、欧州特許公開第537930号、欧州特許公開第585072号および米国特許第5279910号各明細書に記載されている。そこに記載されているポリエーテルは、終端基または官能基、例えば（メタ）アクリロイル基により変性され、かつ固体電解質として使用される前にエネルギー注入（熱、光）により架橋されている。加えて、それらは伝導性を改善するために、一般に伝導性の塩、例えば LiPF_6 を含む。そこに記載されている系を製造する方法は、従来のキャストイング、積層および圧縮成形法を含む。

米国特許第5348824号は、そこに定義されるポリマーとリチウム塩を含

んでなる固体ポリマー電解質の溶融押し出しによって、リチウム電池の正極を被覆する方法に関する。欧州特許第145481号は、同様に伝導性の塩、有機ポリマーおよび可塑剤の混合物を溶融ブレンドし、例えば押し出しによって、溶融体からシートを製造することにより、電気化学的電池に適した成形部品を製造する方法を記述している。こうして得られるシートの電気化学的負荷容量は、一般に不十分である。

これら全ての方法は、非常に複雑でおよび／または圧力に対する耐性および／または熱安定性に関して不満足な成形部品となるという共通点を有する。

したがって、本発明の目的は、そのような成形品の製造のために改善された方法を提供し、かつ、製造方法によって、本質的に特別な微細構造と改善された機械的性質を有する成形部品を提供することである。

特に、顔料IIIの存在およびここにおいて用いられる以下に定義するような特別な工程パラメータにより、固体電解質、セパレータまたは電極として用いた場合

に、全て従来の公知の系と比較して、改善された短絡耐性、強化された、特に120℃を超える高温での耐圧性、およびより優れた多孔性を示す成形部品が得られ、しかも、それに加えて、リチウムの樹枝状結晶形成の持続する抑制が可能である。さらに、顔料の存在は、改善されたサイクル安定性および電気化学的電池のより高い電流定格の原因となる。もう一つの点は、優先的に使われる塩基性の固体III aを採用する場合、電気化学的電池の調整の間に形成される酸は除去または中和される。

本発明はそれゆえ成形部品、好ましくはシート状成形部品、を製造する方法に関し、当方法は以下の工程（ステージ）を包んでなる。

I) 配合物IIを含んでなる混合物Iの配合および溶融押し出しであって、配合物IIは、

a) 一次粒径5 nm～20 μmを有し、電気化学的に不活性な固体III aと、充電中リチウムイオンを放出できる化合物III bと、そして充電中にリチウムイオンを吸収できる化合物III cと、および固体III aと化合物III bまたは化合物I

II c との混合物とからなる群から選択される少なくとも1つの顔料IIIの1～95重量%と、

b) 少なくとも1つのポリマーバインダIVの5～99重量%と、

c) 成分a) およびb) の合計量を基準に0～200重量%の少なくとも1つの可塑剤Vと、を含み、

ここにおいて、混合物I内の配合物IIの重量比が、1～100重量%であり、そして、

ここにおいて、ポリマーバインダIVとして、フッ化ビニリデン(VdF) および

ヘキサフルオロプロピレン(HFP)の共重合体であって、HFP含有率8～25重量%を有するものと、可塑剤Vとして、ジブチルフタレート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、トリス(ブトキシエチル)ホスフェート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、トリメチルトリメリテート、およびそれらの混合物とからなる群から選択される化合物と、を含む配合物IIを含んでなる混合物Iは除外する。

先に定義されるように、それは更に手段に関し、ここにおいて、顔料IIIは、無機の固体、好ましくは元素周期表の第1、第2、第3もしくは第4主族の典型元素または第4副族の遷移元素の酸化物、混合酸化物、炭酸塩、ケイ酸塩、硫酸塩、リン酸塩、アミド、イミド、窒化物、炭化物とからなる群から選択される無機の塩基性固体と、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリアミド、ポリイミドとからなる群から選択されるポリマーと、このタイプのポリマーを含む固体分散体と、ガラス粉末、極微小ガラス粒子、例えばMonosper(登録商標)(Merk社)、微小ガラス粒子、例えばSpheriglass(登録商標)(Potters-Ballotini社)、ナノウィスカーおよびそれらの2つ以上の混合物と、とからなる群から選択される電気化学的に不活性な固体IIIaであり、本方法によって得られる成形部品は、固体電解質および／またはセパレータとして用いることができる。

特に挙げられる例は；例えば、二酸化ケイ素、アルミニウム酸化物、酸化マグ

ネシウムまたは二酸化チタンのような酸化物、例えば、ケイ素、カルシウム、アルミニウム、マグネシウム、チタンのような元素の混合酸化物；例えば、はしご型ケイ酸塩、イノケイ酸塩、フィロケイ酸塩およびテクトケイ酸塩、例えば、滑石、葉蠟石、白雲母、金雲母、角閃石、ネソケイ酸塩、輝石、ソロケイ酸塩、沸石、長石、グリンプス (g l i m p s e)、フィロケイ酸塩、のようなケイ酸塩；例えば、アルカリ金属硫酸塩およびアルカリ土類金属硫酸塩のような硫酸塩；例えば、アルカリ金属炭酸塩、およびアルカリ土類金属炭酸塩、例えば、炭

酸カルシウム、炭酸マグネシウムまたは炭酸バリウムまたは炭酸リチウム、炭酸カリウムまたは炭酸ナトリウムのような炭酸塩；例えば燐灰石のような燐酸塩；アミド；イミド；窒化物；カーバイド；例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ（フッ化ビニリデン）、ポリアミド、ポリイミドまたは他の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂またはマイクロゲル、A g f a p e r l（登録商標）固体分散体のような架橋ポリマー粒子、特に、上記のポリマーを含むもののようなポリマー；および2つ以上の上記固体を含むものである。

さらに、不活性固体IIIaとして、リチウムイオンを伝導する無機の固体、好ましくはリチウムイオンを伝導する無機の塩基性固体を、本発明によって用いてもよい。

以下も挙げることができる。ホウ酸リチウム、例えば $\text{Li}_4\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_3(\text{BO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ であって、ここにおいてxが0～20の数であってもよいもの；アルミン酸リチウム、例えば $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 、 LiAlO_2 ；リチウムアルミノ珪酸塩、例えば沸石を含むリチウム、長石、長石型の化合物、フィロケイ酸塩およびイノケイ酸塩、そして特に $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ （リチア輝石）、 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ 、ペチュライト、petullite、 LiAlSiO_4 （ユークリプタイト）、グリマース (g l i m m e r s)、例えば $\text{K}[\text{Li}, \text{Al}]_3[\text{AlSi}]_4\text{O}_{10}(\text{F}-\text{OH})_2$ 、 $\text{K}[\text{Li}, \text{Al}, \text{Fe}]_3[\text{AlSi}]_4\text{O}_{10}(\text{F}-\text{OH})_2$ ；リチウムゼオライト、特に繊維ー、シートー、オーデル (o d e r) 立方体型、特に一般式 Li

$z/2 O * Al_2O_3 * x SiO_2 * y H_2O$ を有し、ここにおいて z は原子価に対応し、 $x = 1.8 \sim 約12$ 、および $y = 0 \sim 約8$ であるもの；炭化リチウム、例えば Li_2C_2 、 Li_4C 、 Li_3N ；リチウム酸化物および混合酸化物、例えば $LiAlO_2$ 、 Li_2MnO_3 、 Li_2O 、 Li_2O_2 、 Li_2MnO_4 、 Li_2TiO_3 ； Li_2NH ； $LiNH_2$ ；リン酸リチウム、例えば Li_3PO_4 、 $LiPO_3$ 、

$LiAlFPO_4$ 、 $LiAl(OH)PO_4$ 、 $LiFePO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 Li_2CO_3 ；はしご型、シート状および立体網状ケイ酸塩、例えば Li_2SiO_3 、 Li_2SiO_4 および Li_6Si_2 のようなケイ酸リチウム；リチウム硫酸塩、例えば Li_2SO_4 、 $LiHSO_4$ 、 $LiKSO_4$ ；リチウム化合物もまた、固体IIIb のところで言及したように、固体IIIaを用いる条件下では、導電性ブラック (conductive black) の存在は排除され；そして、上記したように2つ以上のリチウムイオン伝導性固体の混合物。

これに関連して、特に適するものは塩基性固体であり、塩基性固体は水を含み、それ自体が高くて7のpHを有する液体希釈剤との混合物が、前記希釈剤より高いpHを有するものとして理解される。

有利には、固体は電解質として用いられる液体に対し、極めて不溶性であるとともに電池媒体中において、電気化学的に不活性でなければならない。

本発明は、更に方法に関し、ここにおいて、顔料IIIは、充電中リチウムイオンを放出することが可能であり、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_xCo_yO_z$ 、 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ ($0 < x, y, z \leq 1$)、 Li_xMnO_2 ($0 < x \leq 1$)、 $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 2$)、 Li_xMoO_2 ($0 < x \leq 2$)、 Li_xMnO_3 ($0 < x \leq 1$)、 Li_xMnO_2 ($0 < x \leq 2$)、 $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 2$)、 $Li_xV_2O_4$ ($0 < x \leq 2.5$)、 $Li_xV_2O_3$ ($0 < x \leq 3.5$)、 Li_xVO_2 ($0 < x \leq 1$)、 Li_xWO_2 ($0 < x \leq 1$)、 Li_xWO_3 ($0 < x \leq 1$)、 Li_xTiO_2 ($0 < x \leq 1$)、 $Li_xTi_2O_4$ ($0 < x \leq 2$)、 Li_xRuO_2 ($0 < x \leq 1$)、 $Li_xFe_2O_3$ ($0 < x \leq 2$)、 $Li_xFe_3O_4$ ($0 < x \leq 2$)、 $Li_xCr_2O_3$ ($0 < x \leq 3$)、 $Li_xCr_3O_4$ ($0 < x \leq 3.8$)、 $Li_xV_3S_5$ ($0 < x \leq 1.8$)、 $Li_xTa_2S_2$ ($0 < x \leq 1$)、 Li_xFeS ($0 < x$

≤ 1)、 Li_x

FeS_2 ($0 < x \leq 1$)、 Li_xNbS_2 ($0 < x \leq 2.4$)、 Li_xMoS_2 ($0 < x \leq 3$)、 Li_xTiS_2 ($0 < x \leq 2$)、 Li_xZrS_2 ($0 < x \leq 2$)、 Li_xNbSe_2 ($0 < x \leq 3$)、 Li_xVSe_2 ($0 < x \leq 1$)、 Li_xNiPS_2 ($0 < x \leq 1.5$)、 Li_xFePS_2 ($0 < x \leq 1.5$)、 $\text{LiNi}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{VO}_4$ ($1 \geq x \geq 0$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)、 LiFeO_2 、 LiCrTiO_4 、 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{L}_c\text{O}_d$ ($1.15 \geq a > 0$ 、 $1.3 \geq b+c \geq 0.8$ 、 $2.5 \geq d \geq 1.7$ で、 $M=\text{Ni}$ 、 Co 、 Mn 、 $L=\text{Ti}$ 、 Mn 、

Cu 、 Zn 、アルカリ土金属、 $\text{LiCu}_x\text{II Cu}_y\text{IIIMn}_{(2-(x+y))}\text{O}_4$ (2つ

の $x+y \geq 0$)、 LiCrTiO_4 、 $\text{LiGa}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0, 1 \geq x \geq 0$)と、ポリカルボンサルファイドで一般構造が、 $-\text{[C(S}_x\text{)]}_n-$ のもの、 V_2O_5 、それらの2つ以上の混合物、および化合物IIIbと固体IIIaとの混合物であるものと、からなる群から選択される化合物IIIbであり、また、混合物Iがさらに配合物IIに基づき、導電性ブラック0.1~20重量%を含んでおり、得られる成形部品は特に正極として使用できる。

さらに、本発明は方法に関し、ここにおいて、顔料IIIは、充電中にリチウムイオンの吸収が可能であり、リチウム、リチウム含有金属合金、微粉化カーボンブラック、天然および合成黒鉛、合成的に黒鉛化したカーボンドスト、炭素繊維、チタン酸化物、酸化亜鉛、酸化錫、酸化モリブデン、酸化タングステン、チタン炭酸塩、モリブデン炭酸塩、亜鉛炭酸塩、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_z$ ($1 > x \geq 0$ 、 $1 > y \geq 0$ 、 $z > 0$)、 Sn_2BPO_4 、例えばポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリフェニレンのようなコンジュゲイテッド (conjugated) ポリマー、リチウム金属化合物 Li_xM などで、ここにおいて、 $M=\text{Sn}$ 、 Bi 、 Sb 、 Zn 、 Cd 、 Pb 、かつ $5 \geq x \geq 0$ 、 Li-Sn-Cd 、 CdO 、 PbO 、それらの2つ以上の混合物、および化合物IIIcと固体IIIaとの混合

物であるものと、からなる群から選択される化合物III cであり；また、混合物Iがさらに配合物IIに基づき、導電性ブラックを20重量%ま

で含んでおり、得られる成形部品は特に負極として使用できる。

特に好ましいものは、一次粒径5 nm～20 μ m、好ましくは0.01～10 μ m、そして特に0.1～5 μ mを有する顔料IIIであり、特定した粒径は電子顕微鏡により決定される。顔料の融点は好ましくは電気化学的電池の通常の動作温度より高く、120℃より上の融点、特に150℃より上が立証されると特別に有益である。

これに関連して、顔料がそれらの外形の点で対称形であってもよく、すなわちほぼ1の高さ：幅：長さ（アスペクト比）の寸法比を有し、かつ、球、細粒、ほぼ丸い構造の形で存在するか、または、あらゆるタイプの多面体、例えば立方体、四面体、六面体、八面体もしくは、両錐体、または、ひずんだもしくは非対称、すなわち、高さ：幅：長さ（アスペクト比）が1と異なる寸法比を有し、また、例えば針状、非対称の四面体、非対称の両錐体、非対称の六面体もしくは八面体、薄膜、円板または繊維状構造として存在する場合がある。固体が非対称の粒子として存在する限りにおいては、各場合の基本的な粒径のための上記の指定の上限は最も短い軸を適用する。

正極または負極として用いることができる成形部品の製造の途中で、導電性ブラックが存在する場合にはマスターバッチの形で配合物IIに加えることが好ましい。マスターバッチは、20～50重量%の導電性ブラック、5～30重量%のポリマーバイндаIV、および30～75重量%の可塑剤IVの組成物で、マスターバッチの量と組成は、配合物IIに基づき、添加する伝導性の塩の合計が20重量%を超えないように選定する。マスターバッチは、好ましくは上記の成分による配合および溶融押し出しにより調製される。

本発明により、配合物IIは、1～90重量%、好ましくは25～90重量%、そして特には30～70重量%の顔料III、および5～99重量%、好ましくは10～75重量%、そして特には30～70重量%のポリマーバイндаIVを含ん

でならねばならない。ここに、ポリマーバインダは、有利には5,000~100,000,000、好ましくは50,000~8,000,000の平均分子量（数平均）でなければならない。

以下の追加の原料が、成形部品を製造する際に、または用いる混合物Iもしくは配合物IIに用いられる；

熱可塑性樹脂およびイオン伝導性ポリマーがポリマーバインダIVとして用いられ、詳細に例を挙げると、

1) ホモポリマー、ブロックポリマーまたは共重合体IVa（ポリマーIVa）であって下記の重合によって、得られるもの、

b 1) ポリマーIVaに基づき、5~100重量%の次の縮合生成物VI

α) カルボン酸もしくはスルホン酸、または誘導体もしくはこれらの2つ以上の混合物、と反応できる少なくとも1つの化合物VIIと、

β) 化合物VIIのモル当たり少なくとも1モルの少なくとも1つのフリーラジカル重合可能な官能基を有するカルボン酸もしくはスルホン酸VIIIもしくはその誘導体またはこれらの2つ以上の混合物、

そして、

b 2) ポリマーIVaに基づき、主鎖または側鎖にポリエーテル部分を含んでなり、少なくとも5000の平均分子量（数平均）を有する0~95重量%のさらなる化合物IXである。

ポリマーIVaが、好ましくは下記により得られるもの

b 1) ポリマーIVaに基づき、5~100重量%の次の縮合生成物VI

α) 主鎖内に炭素原子と酸素原子を含む多価アルコールVIIと、

そして、

β) 多価アルコールVIIのモル当たり少なくとも1モルのα、β-不飽和カルボン酸VIII、

そして、

b 2) ポリマーIVaに基づき、主鎖または側鎖にポリエーテル部分を含んでなり、少なくとも5000の平均分子量（数平均）を有する、0~95重量%のさら

なる化合物IX。

原則として、カルボン酸またはスルホン酸VIIIまたは誘導体もしくはその2つ以上の混合物とともに化学反応できる化合物VIIとして適切なものは、この基準を満たす全ての化合物である。

化合物VIIは、好ましくはその主鎖が炭素原子のみからなる一価または多価アルコールと、

その主鎖に少なくとも2つの炭素原子に加えて、酸素、リンおよび窒素からなる群から選択される少なくとも1つの原子を有する一価または多価アルコールと；シリコン含有化合物と；少なくとも1つの第一アミン基を有するアミンと；少なくとも1つの第二アミン基を有するアミンと；アミノアルコールと；一価または多価チオールと；少なくとも1つのチオールおよび少なくとも1つの水酸基を有する化合物と；およびこれらの2つ以上の混合物とからなる群から選択される。

これらの中であって、カルボン酸またはスルホン酸と反応することが可能な2つ以上の官能基を有する化合物VIIもまた好ましい。

官能基としてアミノ基を含む化合物VIIを用いる場合、縮合／架橋の後で混合物中にフリーのNH基が無いかまたはこれらのごく少量が存在するように第二アミノ基を有するものを用いるのが好ましい。

好ましい化合物に個別に挙げると：

主鎖が炭素原子だけからなる一価または多価アルコールであって、1～20、好ましくは2～20そして特に2～10のアルコール性OH基を有し、特に二価、三価および四価アルコールで、好ましくは炭素原子2～20を有するもの、例えばエチレングリコール、プロパン-1, 2-または-1, 3-ジオール、ブテン-1, 4またはブチン-1, 4-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、ネオペンチルグリコール、ドデカン-1, 2-ジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールまたはシュガーアルコール、ヒドロキノン、ノボラック、ビスフェノールA、しかしながら、上記の定義に従う代替オプションとして、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、n-、sec-またはtert-ブタノール等のような一価アルコールの使用や；さらに、例えば α

、 ω -ジヒドロキシブタジエンのようなポリヒドロキシオレフィン、好ましくは2つの末端水酸基を有するものを採用することも可能である；

例えばUllmannのEncyclopaedie der technischen Chemie、第4版、19巻、pp. 62-65、から公知のような例えば、二価アルコールと、多塩基性、好ましくは二塩基性ポリカルボン酸との反応によって得られるポリエステルポリオール；

主鎖内に少なくとも2つの炭素原子に加えて少なくとも1つの酸素原子を有する一価または多価アルコールであって、好ましくはポリエーテルアルコール、例えばアルキレンエポキシドの重合生成物、例えばイソブチレンオキシド、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシペンタン、1,2-エポキシヘキサン、テトラヒドロフラン、スチレンオキシド、追加のオプションとして、末端基により変性されたポリエーテルアルコール、例えば、NH₂末端基により変性されたポリエーテルアルコールのようなものの使用；これらアルコールは、好ましくは100~5000、好ましくは200~

1000、そして、特に300~800の分子量（数平均）を有し；この型の化合物は本質的に公知で、例えばPluriol（登録商標）またはPluronic（登録商標）（BASF Aktiengesellschaft）から商業的に入手可能であり；

上記に定義されるアルコールで、これに関連して特別なオプションとして、ポリシロキサンまたはアルキレン酸化物／シロキサン共重合体またはポリエーテルアルコールとポリシロキサンの混合物の使用により、炭素原子のいくつかまたは全てが、ケイ素と置換され、例えば欧州特許第581 296号および欧州特許公開第525 728号に記載があり、これらのアルコールの分子量には上記と同様のものを適用する；

上記に定義されるアルコールで、特に一部または全ての酸素原子が硫黄原子と置換されたポリエーテルアルコールがあり、これらのアルコールの分子量には上記と同様のものを適用する；

一価または多価アルコールであって、その主鎖に少なくとも2つの炭素原子に加

えて少なくとも1つのリン原子または少なくとも1つの窒素原子を含む、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミン；

一般式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ の化合物から誘導するラクトン、ここにおいて、 z は1~20の数で、例えば ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトンまたはメチル- ϵ -カプロラクトン；

シリコン含有化合物、例えばジ-またはトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン；

シラノール、例えばトリメチルシラノール；

少なくとも第一および/または第二アミノ基を有するアミン、例えば、ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、アニリン、フェニレンジアミン；

ポリエーテルジアミン、例えば、4, 7-ジオキサデカン-1, 10-ジアミン、4, 11-ジオキサテトラデカン-1, 14-ジアミン；

一価または多価チオール、例えば脂肪族チオール、例えばメタンチオール、エタ

ンチオール、シクロヘキサントチオール、ドデカンチオール；芳香族チオール、例えばチオフェノール、4-クロロチオフェノール、2-メルカプトアニリン；

少なくとも一つのチオールと少なくとも一つの水酸基を有する化合物、例えば4-ヒドロキシチオフェノールおよび上に定義した多価アルコールのモノチオ誘導体；

アミノアルコール、例えばエタノールアミン、N-メチル-エタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-フェニルエタノール；

2を超える脂肪族結合水酸基を有する一価またはポリアミノポリオール、例えばトリス(ヒドロキシメチル)メチルアミン、グルカミン、N, N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、およびこれらの混合物である。

上記の化合物VIIの2つ以上の混合物を使用することもまた可能である。

本発明によって、上記の化合物VIIを少なくとも一つのフリーラジカル重合可

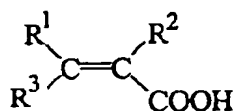
能な官能基を有するカルボン酸もしくはスルホン酸VIIIまたはこれらの誘導体もしくはこれらの2つ以上の混合物と縮合させ、化合物VII中の少なくとも1つ、好ましくは全ての縮合可能なフリーな基を化合物VIIIと縮合させる。

原則として本発明の範囲内において、カルボン酸またはスルホン酸VIIIとして適切なものは、少なくとも1つのフリーラジカル重合可能な官能基を有する全てのカルボン酸およびスルホン酸と、同じくそれらの誘導体である。これに関連して、本明細書において、用いる「誘導体」なる言葉は、酸の官能部で修飾された（例えばエステル、酸のハロゲン化物または酸無水物）カルボン酸もしくはスルホン酸から誘導される化合物、または、カルボン酸もしくはスルホン酸が炭素骨格上で修飾された、例えばハロカルボン酸もしくはハロスルホン酸のようなカルボン酸もしくはスルホン酸から誘導される化合物を、共に含んでなる。

化合物VIIIの詳細な例を挙げると：

α 、 β -不飽和酸もしくは α 、 γ -不飽和カルボン酸またはその誘導体である。

この文脈において、特に適する α 、 β -不飽和カルボン酸は、次式



ここにおいて、 R^1 、 R^2 および R^3 は、水素または、 C_1-C_4 -アクリルで、その中では順にアクリル酸およびメタクリル酸が好ましく、また適切に使用できるものは、桂皮酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸またはp-ビニル安息香酸、およびこれらの誘導体、例えばマレインまたはイタコン酸無水物のような無水物；

ハロゲン化物、特に塩化物、例えばアクリロイルまたはメタアクリロイル塩化物。

エステル、例えばアルキル基中に最大20のC原子を有する（シクロ）アルキル（メタ）アクリレート、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ステ

アリル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、トリフルオロメチル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロプロピル（メタ）アクリレート、テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレンモノ（メタ）アクリレート、多価アルコールのポリ（メタ）アクリレート、例えばグリセロールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジまたはトリ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールビス（モノー（2-アクリルオキシ）エチル）カーボネート、自身が同様にフリーラジカル重合可能な基を有

するアルコールのポリ（メタ）アクリレート、例えば（メタ）アクリレートからのエステル、およびビニルおよび／またはアリルアルコール；

他の脂肪族または芳香族カルボン酸のビニルエステル、例えば酢酸ビニル、ビニルプロピオネート、ビニルブタノエート、ビニルヘキサノエート、ビニルオクタノエート、ビニルデカノエート、ビニルステアレート、ビニルパルテート、ビニルクロトネート、ジビニルアジペート、ジビニルセバケート、ビニル 2-エチルヘキサノエート、ビニルトリフルオロアセテート；

他の脂肪族または芳香族カルボン酸のアリルエステル、例えばアリルアセテート、アリルプロピオネート、アリルブタノエート、アリルヘキサノエート、アリルオクタノエート、アリルデカノエート、アリルステアレート、アリルパルミテート、アリルクロトネート、アリルサリチレート、アリルラクテート、ジアリルオキザレート、アリルステアレート、アリルスクシネート、ジアリルグルタレート、ジアリルアジペート、ジアリルピメレート、アリルシナメート、ジアリルマレエート、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、アリルフルオロアセテート、アリルパーフルオロブチレート、アリルパーフルオロオクタノエート；

β , γ -不飽和カルボン酸およびその誘導体、例えばビニル酢酸、2-メチルビニル酢酸、イソブチル 3-ブテノエート、アリル 3-ブテノエート、アリル 2-ヒドロキシ-3-ブテノエート、ジケテンがある。

スルホン酸、例えばビニルスルホン酸、アリルーおよびメタアリルスルホン酸、およびそれらのエステルならびにハロゲン化物、ビニルベンゼンスルホネート、4-ビニルベンゼンスルホンアミドである。

上記のカルボンおよび／またはスルホン酸の2つ以上の混合物の使用もまた可能である。

ポリマーIVaは、ポリマーIVa基準で5～100重量%、好ましくは30～70重量%の縮合生成物VIと、ポリマーIVa基準で0～95重量%、特に30～

70重量%の化合物IXとの反応によって得ることができる。

2) ホモポリマー、ブロックポリマーまたは共重合体IVb (ポリマーIVb) は、b1) フリーラジカル重合が可能であって、しかも上記のカルボン酸もしくはスルホン酸またはその誘導体もしくはその2つ以上の混合物とは異なる不飽和の化合物Xを、ポリマーIVb基準で5～75重量%と、

そして、

b2) 少なくとも5000の平均分子量(数平均)を有し、かつ主鎖または側鎖にポリマーバインダとしてポリエーテル部分を含んでなる、さらなる化合物IXを、ポリマーIVb基準で25～95重量%との重合によって得られる。

ポリマーIVbの調整のために使用でき、フリーラジカル重合が可能な化合物Xについて挙げられる詳細な例は以下のもの：

オレフィン炭化水素、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブテン、ヘキセンまたはより高位の同族体およびビニルシクロヘキサン；

(メタ) アクリロニトリル；

ハロゲン含有オレフィン化合物、例えばフッ化ビニリデン、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、塩化ビニル、ヘキサフルオロプロペン、トリフルオロプロペン、1,2-ジクロロエチレン、1,2-ジフルオロエチレンおよびテトラフルオロエチレン；

ビニルアルコール、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、ビニルホルムアミド；

ホスホニトリル塩化物、例えばホスホニトリル二塩化物、ヘキサクロロ(トリホ

スファゼン)、およびそれらの誘導体であって、アルコキシ、フェノキシ、アミノおよびフルオロアルコキシ基、すなわちポリフォスファゼンを得るために重合させることができる化合物によって、部分的または完全に置換される誘導体；

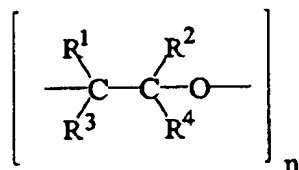
芳香族、オレフィン化合物、例えばスチレン、 α -メチルスチレン；

ビニルエーテル、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、ベンジル、トリフルオロメチル、ヘキサフルオロプロピル、テトラフルオロプロピルビニルエーテル、を含む。

もちろん、上記の化合物Xの混合物を使用することもまた可能であり、その場合共重合体は調製の経路によりモノマーをランダム分布で含むかまたはブロック共重合体として形成される。

これらの化合物Xは、縮合生成品VIと同様に、当業者にとって公知の従来の方法、好ましくはフリーラジカル重合により重合される。得られる分子量は、化合物IXに関して下記でなされるのと同じ影響を受ける。

第一に化合物IXは、少なくとも5000、好ましくは5,000~20,000,000、特に100,000~6,000,000の平均分子量(数平均)を有する化合物で、リチウム陽イオンを溶媒和させることができ、そしてバインダとして作用するので潜在的に適している。適切な化合物IXの例は、化合物IXの合計重量に基づいて、下記の構造ユニットを少なくとも30重量%含んでなるポリエーテルおよび共重合体を含む。



ここにおいて、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、アリール、アルキル、好ましくはメチルまたは水素であって、同一でも異なってもよく、ヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄またはケイ素を含んでもよい。

この種の化合物は、例えば、M. B. Armandほか、Fast Ion Transport in Solids、Elsevier、New York、1989、pp. 131-136、または欧州特許公開第7832976号に記載されている。

化合物IXは、代わりにこのような化合物の混合物からなってもよい。

ポリマーIVbは、ポリマーIVbに基づき5～75重量%、好ましくは30～70重量%の化合物Xと、ポリマーIVbに基づき25～95重量%、特に30～70重量%の化合物IXとの反応によって得ることができる。

3) ポリカーボネート、例えばポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリブタジエンカーボネート、ポリビニリデンカーボネート。

4) ホモポリマー、ブロックポリマーおよび共重合体で

a) オレフィン炭化水素、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブテン、プロペン、ヘキセンまたはより高位の同族体、ブタジエン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、ビニルシクロヘキサン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-, 1, 4-, 1, 5-ヘキサジエン、イソプレン、ビニルノルボルネンと、

b) 芳香族炭化水素、例えばスチレンおよびメチルスチレンと、

c) アクリル酸またはメタクリル酸エステル、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、ベンジル、トリフルオロメチル、ヘキサフルオロプロピル、テトラフルオロプロピルアクリレートまたはメタクリレートと、

d) アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-メチルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、酢酸ビニルと、

e) ビニルエーテル、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、ベンジル、トリフルオロメチル、ヘキサフルオロプロピル、テトラフルオロプロピルビニルエーテルと、

f) ハロゲン含有オレフィン化合物、例えば塩化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン、ヘキサフルオロプロペン、トリフルオロプロペン、1, 2-ジクロロエテン、1, 2-ジフルオロエテン、テトラフルオロエテンと、

g) 2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、ビニレンカルボネートと、
から調製されるもの。

上記のポリマーの調製中に、制御用化合物、例えばメルカプタンを、希望する場合または必要とみなされる場合用いてもよい。

5) ポリウレタン、例えば

a) 6～30のC原子を有する有機ジイソシアネート、例えば脂肪族非環式ジイソシアネート、例えば1, 5-ヘキサメチレンジイソシアネートおよび1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、脂肪族環式ジイソシアネート、例えば例えば1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネートまたは芳香族ジイソシアネート、例えば2, 4-ジイソシアノトルエン、2, 6-ジイソシアノトルエン、m-テトラメチルキシレンジイソシアネート、p-テトラメチルキシレンジイソシアネート、1, 5-ジイソシアナートテトラヒドロナフタレンおよび4, 4'-ジイソシアナートジフェニレンメタン、またはこれら化合物との混合物

b) 多価アルコール、例えばポリエステロール、ポリエーテロールおよびジオール

の反応によって得られるもの。

ポリエステロールは、終端OH基を、好ましくは2乃至3、特に2つのOH終

端基を有する、便宜上主に直線形のポリマーである。ポリエステロールの酸価は、10未満そして好ましくは3未満である。ポリエステロールは、4～15のC原子、好ましくは4～6のC原子を有する脂肪族または芳香族のジカルボン酸を、グリコール、好ましくは2～25のC原子を有するグリコールでエステル化するか、または3～20のC原子を有するラク톤の重合による単純な方法で調製できる。使うことができるジカルボン酸の例は、グルタル酸、ピメリン酸、スベ

リン酸、セバシン酸、ドデカン酸および好ましくはアジピン酸および琥珀酸を含む。適切な芳香族ジカルボン酸は、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、またはこれらのジカルボン酸と他のジカルボン酸、例えばジフェン酸、セバシン酸、琥珀酸およびアジピン酸との混合物である。ジカルボン酸は、個別にも混合物としても用いることができる。ポリエステルを調製するために、ジカルボン酸を対応する酸の誘導体、例えばカルボン酸の無水物またはカルボン酸の塩化物と置換すると有利な場合がある。適切なグリコールの例は、ジエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 10-デカンジオールおよび2, 2, 4-トリメチルペンタンジオール-1, 5である。優先的に用いられるものは、1, 2-エタンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチルプロパンジオール-1, 3、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、1, 4-ジエタノールシクロヘキサンおよび2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)をエトキシ化またはプロポキシ化した製品である。ポリウレタンの所望の性質に従い、多価アルコールはそれ自体または様々な量的比率での混合物として用いてもよい。ポリエステル調製のためのラクトンとして適切なものは、例えば α 、 α -ジメチル- β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトンおよび好ましくは ϵ -カプロラクトンである。

ポリエーテロールは、終端水酸基を有し、エーテル結合を含む本質的に直鎖の物質である。適切なポリエーテロールは、テトラヒドロフランのような環状エーテルの重合、またはアルキレン基中に2~4のC原子を有し、アルキレン基中に2つの活性水素原子結合を含むスタータ分子と反応する1つまたは複数のアルキ

レンオキシドによって容易に調製できる。アルキレンオキシドの例として挙げられるものは、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、エピクロルヒドリン、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシドを含む。アルキレンオキシドは、単独に、交互に継続して、または混合物として使うことができる。潜在的に適切なスタータ分子の例には、水、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールおよび1, 6-ヘキサンジオール

のようなグリコール、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンおよび4, 4'-ジアミノジフェニルメタンのようなアミン、およびエタノールアミンのようなアミノアルコールが挙げられる。適切なポリエステロールおよびポリエーテロール並びにそれらの調製が、例えば、欧州特許第416386号に記載されており、適切なポリカーボネートジオール、好ましくは1, 6-ヘキサンジオールに基づくものとそれらの調製が、例えば米国特許第4131731号に記載されている。

潜在的に有利なものは、アルコールの全量に基づき最高30重量%の量の、2~20、好ましくは2~10のC原子を有する脂肪族ジオール、例えば、1, 2-エタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 10-デカンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 4-ブタンジオール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレート、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよびメチルジエタノールアミンまたは8~30のC原子を有する芳香族-脂肪族または芳香族-脂環式ジオールであり、潜在的に適切な芳香族の構造は、複素環系または好ましくは同素環系であり、例えばナフタレンおよび特にベンゼン誘導体、例えばビスフェノールA、二重に対称にエトキシル化したビスフェノールA、二重に対称にプロポキシル化したビスフェノールA、高度にエトキシル化またはプロポキシル化したビスフェノールA誘導体またはビスフェノールF誘導体、およびかかる化合物の混合物である。

潜在的に有利なものは、アルコールの全量に基づいて最高5重量%の量の、3~15、好ましくは3~10のC原子を有する脂肪族トリオールで、例えばトリメチロールプロパンまたはグリセロール、これらの化合物とエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドとの反応生成物およびこれらの化合物の混合物である。

多価アルコールは官能基、例えばシロキサン基のような中性基、例えば特に第

三アミノ基のような塩基性基、または酸性基もしくはそれらの塩、または即座に酸性基に変換される基を有してもよく、これら官能基は多価アルコールにより導入される。選択的にジオール成分はこれら使用できる基を有しており、例えばN-メチルジエタノールアミン、ジエチル N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチルホスホネート、または3-スルホプロピル N, N-ビス(ヒドロキシエチル)-2-アミノアセテート、またはこのような基を有し、そしてポリエステロールの調製に使用できる例えば5-スルホイソフタル酸のようなジカルボン酸である。

酸性基は、特に、燐酸、ホスホン酸、硫酸、スルホン酸、カルボキシルまたはアンモニウム基を含む。

容易に酸性基に変換される基の例は、エステル基または塩、好ましくはアルカリ金属塩、例えばリチウム、ナトリウムまたはカリウム塩のものを含む。

6) 上記のポリエステロールは本質的で、その場合は分子量が10,000~2,000,000の範囲に入ることを実証する注意を払わねばならない。好ましくは50,000~1,000,000が得られる。

7) ポリアミン、ポリシロキサンおよびポリフォスファゼンは、ポリマーIVbの記述の文脈において、その型を既に詳細に検討した。

8) ポリエーテロールは、例えば化合物IXとしてのポリマーIVaについての、またはポリウレタンの検討の中での、上記検討において記述した。

可塑剤Vとしての用途に適しているものは非プロトン性溶媒であり、好ましくはリチウムイオンを溶媒化するもの、例えばジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、プロピレンカーボネートや；式C_nH_{m+1}O_y、n=2~30、m=3~7の環状カーボネート、例えばエチレンカーボネート、1,2-プロピレンカーボネート、1,3-プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、1,3-ブチレンカーボネート、1,4-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネートや；オリゴアルキレンオキシド、例えばジブチルエーテル、ジ-tert-ブチルエーテル、ジペンチルエーテル

、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル、ジオクチルエーテル、ジノニルエーテル、ジデシルエーテル、ジドセイルエーテル (didocetyl)、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、1-tert-ブトキシ-2-メトキシエタン、1-tert-ブトキシ-1-エトキシエタン、1, 2-ジメトキシプロパン、2-メトキシエチルエーテル、2-エトキシエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジメチレングリコールtert-ブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、 γ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド；ジメチル- γ -ブチロラクトン、ジエチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、4, 4-ジエチル-1, 3-ジオキサラン-2-ワン、1, 3-ジオキサン-2-ワン、4-メチル-1, 3-ジオキサン-2-ワン、5, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサン-2-ワン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキサン-2-ワン、4, 4, 6-トリメチル-1, 3-ジオキサラン-2-ワン、5, 5-ジエチル-1, 3-ジオキサン-2-ワン、スピロ(1, 3-オキサ-2-シクロヘキサノン)-5', 5', 1', 3'-オキサシクロヘキサン；4-ジメチルエトキシシリル-1, 2-ブ

チレンカーボネート；式 $R^1 O C O O R^2 O C O O R^3$ (R^1 、 R^2 、 $R^3 = C_1 - C_{20}$ -炭化水素)のカルボン酸のジエステル、式 $R^1 - C O O R^2$ (R^1 および $R^2 = C_1 - C_{20}$ -炭化水素)の有機エステル、一般式 $C_n H_{2n+2}$ で $7 < n < 50$ である炭化水素；特に燐酸塩およびホスホン酸塩である有機燐化合物、例えばトリメチル燐酸塩、トリエチル燐酸塩、トリプロピル燐酸塩、トリブチル燐酸塩、トリイソブチル燐酸塩、トリペンチル燐酸塩、トリヘキシル燐酸塩、トリオクチル燐酸塩、トリス(2-エチルヘキシル)燐酸塩、トリデシル燐酸塩、ジエチルn-ブチル燐酸塩、トリス(ブトキシエチル)燐酸塩)、トリス(2-メトキシエチル)燐酸塩、トリス(テトラヒドロフリル)燐酸塩、トリス(1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル)燐酸塩、トリス(1H, 1H-トリフルオロエチル)燐酸塩、トリス(2-(ジエチルアミノ)エチル)燐酸塩、トリス(メトキシエトキシエチル)燐酸塩、トリス(メトキシエトキシ)トリフルオロフォス

ファゼン、トリス（メトキシカルボニルオキシエチル）リン酸塩；ジエチルエチル
 ホスホン酸塩、ジプロピルプロピルホスホン酸塩、ジブチルブチルホスホン酸塩
 、ジヘキシルヘキシルホスホン酸塩、ジオクチルオクチルホスホン酸塩、エチル
 ジメチルホスホノアセテート、メチルジエチルホスホノアセテート、トリエチル
 ホスホノアセテート、ジメチル（2-オキシプロピル）ホスホン酸塩、ジエチル
 （2-オキシプロピル）ホスホン酸塩、ジプロピル（2-オキシプロピル）ホス
 ホン酸塩、エチルジエトキシホスフィニルフォルメート、トリメチルホスホノア
 セテート、トリエチルホスホノアセテート、トリプロピルホスホノアセテート、
 トリブチルホスホノアセテート；有機硫黄化合物、例えば硫酸塩、スルホン酸塩
 、スルホキシド、スルホンおよび亜硫酸塩、例えばジメチル亜硫酸塩、ジエチル
 亜硫酸塩、グリコール亜硫酸塩、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジプロ
 ピルスルホン、ジブチルスルホン、テトラメチレンスルホン、メチルスルホラン
 、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジプロピルスルホキシド、ジ
 ブチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、エチルメタンスルホネート
 、1, 4-ブタンジオール ビス（メタンスルホネート）、ジエチル硫酸塩、ジ
 プロピル硫酸塩、ジブチル硫酸塩、ジヘキシル硫酸塩、ジオクチル硫酸塩、 SO_2 Cl F ；

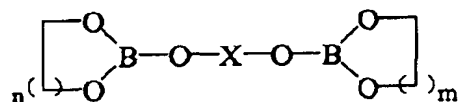
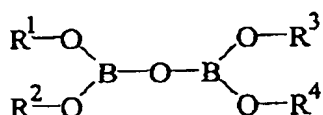
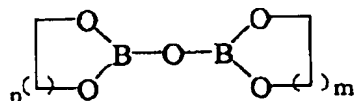
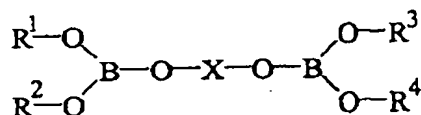
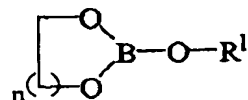
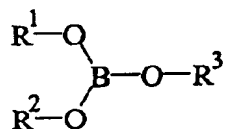
ニトリル、例えばアクリロニトリル；

分散剤、特に界面活性剤構造を有するもの；

およびこれらの混合物である。

さらに、一般に、適切な有機化合物、例えば $\text{C}_n\text{H}_x\text{F}_y\text{O}_z$ において、 $n = 5 \sim 30$ 、 x 、 $y = 2n + 2$ のような酸を、可塑剤Vとして用いてもよい、例えば、 $\text{C}_n\text{H}_x\text{F}_y\text{O}_z$ において、 $n = 5 \sim 30$ 、 $x + y = 2n - 2$ 、 $z = 1 \sim 14$ のエーテル； $\text{C}_n\text{H}_x\text{F}_y\text{O}$ において、 $n = 5 \sim 30$ 、 $x + y = 2n$ のケトン； $\text{C}_n\text{H}_x\text{F}_y\text{O}_2$ において、 $n = 5 \sim 30$ 、 $x + y = 2n$ のエステルや； $\text{C}_n\text{H}_x\text{F}_y\text{O}_3$ におい
 て、 $n = 5 \sim 30$ 、 $x + y = 2n$ の炭酸塩； $\text{C}_n\text{H}_x\text{F}_y\text{O}_2$ において、 $n = 5 \sim 20$ 、 $x + y = 2n - 2$ のラクトン； $\text{C}_n\text{H}_x\text{F}_y\text{O}_3$ において、 $n = 5 \sim 20$ 、 $x + y = 2n - 2$ の環状炭酸塩；および、 $\text{R}_1 - \text{R}_4 = \text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -炭化水素、およ

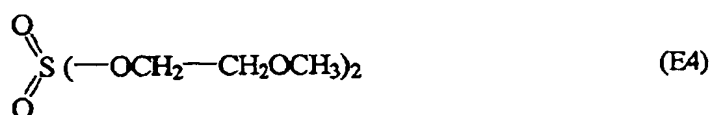
び $X = C_1 - C_{10}$ 炭化水素、 $Si(CH_3)_2$ 、および $n, m = 1, 2$ のホウ酸エステル



特にトリメチルホウ酸塩、トリエチルホウ酸塩、トリプロピルホウ酸塩、トリブ

チルホウ酸塩、トリメチレンホウ酸塩、2-メチルー1, 3, 2-ジオキサボリナン、2-エチルー1, 3, 2-ジオキサボリナン、2-プロピルー1, 3, 2-ジオキサボリナン、2-ブチルー1, 3, 2-ジオキサボリナン、2-フェニルー1, 3, 2-ジオキサボリナンである。

さらに、下記に示す式 (E 1) ~ (E 5) エステルの少なくとも1つを、可塑剤 (V) として用いてもよく、



ここにおいて、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は同じでも異なってもよく、そし

て、互いに独立に、直鎖または分枝の $\text{C}_1\text{—C}_4$ —アルキル基、 $(\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O})_n\text{—CH}_3$ において、 $n = 1 \sim 3$ 、 $\text{C}_3\text{—}\sim\text{C}_6\text{—}$ のシクロアルキル基、芳香族炭化水素残基で、 R^1 、 R^2 、 R^3 または R^4 の基の少なくとも1つが $(\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O})_n\text{—CH}_3$ において、 $n = 1 \sim 3$ であるという条件の下に置換してもよいものである。

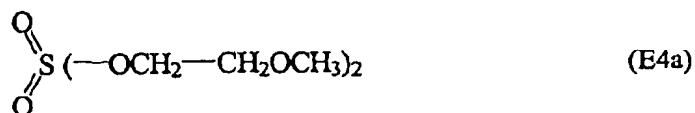
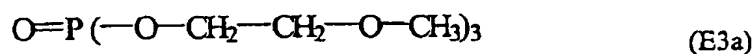
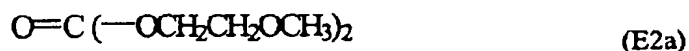
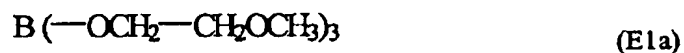
式(E1)～(E5)の上記エステルの中で、式(E3)の磷酸エステルが好ましくは用いられる。

基 R^1 、 R^2 およびもし存在するなら R^3 および／または R^4 の例は、メチル、エチル、 n —およびイソプロピル、 n —および t er t .—ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびベンジルに加え、しかしながらすでに先に概説した R

¹、²、³ および ⁴ 基の少なくとも1つが (CH₂—CH₂—O)_n—CH₃ において、n = 1～3、好ましくは1または2であるという条件の下に (CH₂—CH₂—O)_n—CH₃ において、n = 1～3のものである。

より好ましくは、一般式 (E 1) ～ (E 5) のエステルで、ここにおいて、¹、²、およびもし存在するなら ³ および／または ⁴ が同じで、—CH₂—CH₂O—CH₃、または (—CH₂—CH₂—O)₂—CH₃ で表される場合に用いられる。それらの中で、それぞれの磷酸エステルが好ましい。

特に好ましく用いられる化合物の例は、式 (E 1 a) ～ (E 5 a) のものである：



及び



それらの性質に関し、ここにおいて用いるエステルは、フィルム内の可塑剤として用いるのに特に適しており、一般に室温において、 $\leq 10 \text{ mPa s}$ 、好ましくは 5 mPa s 、および特に $\leq 3 \text{ mPa s}$ の粘度を示す。それぞれ、大気圧で測定する表示沸点は一般に約 200°C 以上、好ましくは約 250°C 以上そして特に約 300°C 以上である。さらに、使用温度約 -50°C から約 150°C において、それらは約 10^{-5} ～ 10^0 の低い蒸気圧を示す。それらの沸点の故にそれらは蒸留してもよく、したがって調製する時に高い純度で得られる可能性がある。さらに大気圧において、これらのエステルは広い温度範囲において液体の状態にあ

る。一般にそれらは約 -30°C の温度に至るまで好ましくは約 -40°C に至るまで液体の状態にある。ここに開示されるエステルは、リチウムイオン蓄電池用電解質系において、少なくとも約 80°C 、好ましくは少なくとも約 120°C 、好ましくは少なくとも約 150°C まで溶媒として用いてもよい。

本発明によって用いられるエステルは、また、上述の可塑剤との混和材料として用いてもよい。

十分に低い粘度を示す溶媒の組み合わせは、伝導性の塩のイオンを強力に溶解する能力があり、広い温度範囲にわたって液体の状態で、電気化学的かつ化学的に十分に安定で、かつ耐加水分解性であることが好ましい。

本発明によって用いられるエステルは、普通の方法にしたがって、例えば、K. Murakami, Chem. High Polymers (日本)、7、p. 188-193 (1950)、およびH. Steinberg Organoboron Chemistry、第5章、J. Wiley & Son、N. Y. 1964において開示されるように調製してもよい。一般にそれぞれのエステルに対応する酸、酸無水物または塩化物、例えばホウ酸、 $\text{C}(\text{O})\text{Cl}_2$ 、 POCl_3 、 SO_2Cl_2 および SiCl_4 から出発し、それらに対応するそれぞれの一価もしくは多価アルコールまたはエーテロールと公知の方法によって反応させる。

顔料IIIおよびポリマーバインダIVの合計重量に基づく可塑剤の量は、1～200重量%、好ましくは2～100重量%、好ましくは2～70重量%である。

伝導性の塩として適切なものは、一般に公知の伝導性の塩で、例えば欧州特許公開第96 629号に記載されている。これに関連して特に適切な化合物は、例えば LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_4 または LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2$ 、 $\text{LiC}[(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})\text{SO}_2]_3$ 、 $\text{Li}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})\text{SO}_2$ であり、ここにおいて、それぞれ $n=2\sim20$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 $(\text{RSO}_2)_n\text{XLi}$ ($n\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{N}, \text{P}, \text{C}, \text{Si}$ 、 $\text{R}=\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ 、ここに、 $m=0\sim10$ または $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ —炭化水素)、お

よびこれら化合物の混合物である。 LiBF_4 は、伝導性の塩として好ましく用いられる。伝導性の塩として特

に好ましいものは、式(E 1 a)～(E 5 a)のエステルと LiBF_4 の組合せである。それらの中で伝導性の塩として、式(E 3 a)のエステルと LiBF_4 の組合せは特に好ましい。これら伝導性の塩は、混合物に基づくそれぞれの場合によって、0.1～50重量%、好ましくは1～10重量%の量が用いられる。

必要な場合、欧州特許第940197号に記載されているように、顔料の分散を改善するために、分散用樹脂を用いることができる。

本発明により製造される成形部品のための支持材料として潜在的に適切なものは、通常電極に採用される材料で、好ましくはアルミニウムや銅のような金属である。同じく、例えばシートのような一時的な中間支持体には、特にポリエステルシート、例えばポリエチレンテレフタレートのシートを用いることができる。この種のシートは、有利には剥離層、好ましくはポリシロキサンのもので備えて提供できる。さらに、本発明によって、用いられる混合物は、溶融押し出しの後、または途中、好ましくは後者の後に、本質的に公知の方法により架橋させてもよい。

これは例えば、イオンまたは電離放射線、好ましくは加速電圧20～2000 kVで線量が5～50 Mradの電子線、紫外または可視光による照射により達成され、有利なオプションとして、通常の方法において、開始剤、例えば、ベンジルジメチルケタールまたは1, 3, 5-トリメチルベンゾイルトリフェニルホスフィンオキシドを、特に、ポリマーバインダに基づき最大で1重量%の量を添加し、一般に0.5～15分間にわたって、有利には窒素またはアルゴンのような不活性ガスのもとに架橋を実施する。熱的フリーラジカル重合では、好ましくは温度60℃以上で、有利なオプションとして、アゾビス-イソブチロニトリルのような開始剤を、一般にポリマーバインダに基づき最大で5重量%、好ましくは0.05～1重量%の量を添加する。電気化学的に誘起する重合またはイオン性の重合、例えば、酸触媒によるカチオン性の重合では、潜在的に適切な触媒はまず第一に酸、好ましくは BF_3 または、特に LiBF_4 もしくは

は LiPF_6 のようなルイス酸である。 LiBF_4 または LiPF_6 のようなリチウムイオン含有触媒は、この場合、伝導性の塩として固体電解質またはセパレータ内に都合よく残ってもよい。

本発明は更に成形部品、好ましくはシート状成形部品であって以下の工程からなる方法によって、得ることができる。

I) 以下を含む配合物IIからなる混合物Iの配合および溶融押し出し。

a) 一次粒径 $5\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ を有し、電気化学的に不活発な固体III aと、充電中にリチウムイオンを放出することが可能な化合物III bと、充電中にリチウムイオンを吸収することが可能な化合物III cと、および固体III aと化合物III bまたは化合物III cとの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの顔料IIIを $1 \sim 95$ 重量%と、

b) 少なくとも1つのポリマーバインダIVを $5 \sim 99$ 重量%と、

c) 少なくとも1つの可塑剤Vを、成分a) およびb) の総量に基づき、 $0 \sim 200$ 重量%とを含み、

ここにおいて、混合物I内における配合物IIの重量比が $1 \sim 100$ 重量%、そして、

ここにおいて、ポリマーバインダIVとして、フッ化ビニリデン(VdF) およびヘキサフルオロプロピレン(HFP)の共重合体であって、HFP含有率 $8 \sim 25$ 重量%を有するものと、可塑剤Vとして、ジブチルフタレート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、トリス(ブトキシエチル)ホスフェート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、トリメチルトリメリテート、およびそれらの混合物からなる群から選択される化合物と、を含む配合物IIを含んで

なる混合物Iは除外する。

本発明は更に複合体本体に関し、好ましくはシートの形、好ましくは $15 \sim 1500\text{ }\mu\text{m}$ の全厚を有するシートの形、特に $50 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ の全厚を有し、下記の工程からなる方法によって得ることができる：

(I) 少なくとも1つの第一層を、混合物Iを先に定義した配合と溶融押し出しをすることにより調製する。前記混合物はそれぞれ先に定義した固体III bまた

は固体III cを含む配合物IIを含んでなる。

(II) 少なくとも1つの第二層を混合物Iを先に定義した配合と熔融押し出しをすることにより調製する。前記混合物は本願に定義したように固体III aを含み、かつ固体III bまたは固体III cを含まない配合物IIを含んでなる。

そして、

(III) 次いで少なくとも1つの第一層と少なくとも1つの第二層とを従来の貼合せ法によって一体化する。

本発明は更に下記の工程を含んでなる方法によって得られる複合体本体に関する：

(I) 少なくとも1つの第一層を混合物Iを先に定義した配合と熔融押し出しをすることにより調製する。前記混合物はそれぞれ先に定義した固体III bまたは固体III cを含む配合物IIを含んでなる、

(II) 少なくとも1つの第二層を混合物Iを先に定義した配合と熔融押し出しをすることにより調製する。前記混合物は本願に定義したように固体III aを含み、かつ固体III bまたは固体III cを含まない配合物IIを含んでなる。

そして、

(III) 次いで少なくとも1つの第一層と少なくとも1つの第二層とを従来の貼合せ法によって一体化する。

少なくとも1つの第二層は好ましくは一時的支持体上に調製される。工程において、慣習的に使われる一時的な支持体、例えばポリマーまたは好ましくは例えばシリコン処理したポリエステルシートのような被覆紙から作られる隔離シートを本発明において採用することは可能である。しかしこの第二層は、コレクタ電極のような常置の支持体の上、または代わりに全く支持体無しに調製することもできる。そうする場合、前記の層は支持体と共に押し出すか、または直接その上に押し出すことができる。

複合体フィルムを調製するために、平滑化ツール、例えばチルロール装置およびチューブ状フィルムを調製するための装置を好ましく使用できる。

合体させるか、または上に定義した層を製造するための方法としては、キャス

ティングまたはブレードコーティングのような大気圧下における被覆法またはシート製造法、および押し出し、積層、上張り、カレンダー掛けまたはプレスのような圧力下における加工法が成立する。必要な場合、このようにして製造された複合体シートは、照射、電気化学的または熱的に架橋または硬化させてもよい。

上記により示唆されるように、要素である剥離シート／セパレータ（第二層）／電極（第一層）からなる複合体本体を提供することはかくて直ちに可能である。

負極／セパレータ／正極要素からなる複合体本体を提供するために、両面の貼合せを行うことはさらに可能である。

このような電解質および伝導性の塩と一体になった複合体本体の充電工程は、層を組み合わせる前および、好ましくはこの操作の後、必要な場合は金属箔のような適切なコレクタ電極との接触がなされた後に実施することができ、また、層が電池ジャケットに導入された後でさえも、本発明による混合物が用いられた場合の層の特殊な微多孔性構造、特に上記に定義した固体の、セパレータ中、あるいは電極中への存在により、電解質および伝導性の塩の吸収と孔中の空気の置換が可能となる。使用される電解質に従い、充電操作は0℃から約100℃の温度で実施できる。

成形部品は、好ましくは約50～約250℃において、配合および押し出しにより製造する。

これに関連して、押し出しに用いる装置は、好ましくは可塑化単軸スクリー押出機、例えばベルストフ（B e r s t o r f f）単軸混合押出機、フレンケル（F r e n k e l）ミキサー、プラスチックータまたはバス（B u s s）コ・ニーダー、例えば、コロombo（C O L O M B O）スクリー押出機のような、同方向回転または異方向回転型の二軸スクリー押出機、完全噛合い型Z S Kスクリー押出機、ホローフリート（H o l l o - F l i t e）二軸スクリー押出機、ライストリッツ（L e i s t r i t z）捏和ポンプ、パスケッティ（P a s q u e t t i）二軸スクリー押出機、コトルーダースクリー押出機、ケスターマン（K e s t e r m a n n）型押出機、メイパ（M a p r e）二軸スクリー押出

機、ゲテカ (GETECHA) コンパウンディング押出機、アングー (Anger) タンデム押出機、チンマーマン・ヤンセン (Zimmermann-Jansen) 押出機、DSM二軸ミキサーのような二軸連続ニーダー、Eckミクストルーダー、FCMニーダーまたはリスト (List) オールフェーズ装置または、例えば四軸スクリー押出機もしくは遊星ギア押出機またはこれらの2つ以上の組み合わせによる連続多軸押出機である。特に好ましい装置として適切なのは、単軸および二軸機、例えば、単軸混合押出機 (Reifenhauser、Krauss Maffei、Berstorff)、同方向回転もしくは異方向回転完全噛み合い二軸スクリ

ューニーダー (Werner und Pfleiderer、Berstorff、APV)、多軸スクリー押出機、バス (Bus) コニーダーもしくは異方向回転、非噛み合いニーダー、Farrel、JSWである。

連続操業押出し工場のスクリーおよびシリンダは、ZSK30が標準設計である。

適切な可塑化、分散および個々の成分の均質化を達成するために、処理部分は最大15のシリンダゾーンからなり、直径比の長さで45単位に相当する、各ゾーンは、個別に電気ヒーターを備える。ケーシングは、圧縮空気または水により冷却される。

スクリーは、輸送、可塑化および混合の複数のゾーンから成る。ポリマーバインダ中に、固体、特に無機顔料、を穏やかで均一な分散をさせるには、異なる捏和と混合要素の特別な構成が必要である。

本発明による成形部品を電気化学的電池の固体電解質として使用する場合、放出できるリチウム陽イオンを含有する化合物、上記に定義される伝導性の塩および更なる添加物、例えば特に、電解質と呼ばれる有機溶媒を組み入れるのが望ましい。

これらの物質は懸濁物に、層を製造する時にそれらの一部または全体として混合するか、または層の製造後にその中に導入できる。

潜在的に適切な有機電解質は、式 (E1) ~ (E5) のエステルおよび先に検

討した「可塑剤V」の範疇に入る化合物を包含し、これらエステルの使用においては、特に式(E3)のもの、そして通例の有機電解質、好ましくはエステル、例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートまたはこれら化合物の混合物が選択される。

本発明による、電気化学的電池に適する固体電解質、セパレータおよび／または電極は、好適には $5\sim 500\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 500\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 200\mu\text{m}$ 、そして特に $20\sim 100\mu\text{m}$ の厚みを持たねばならない。

上記により示唆されるように、本発明はまた、本発明による成形部品、または本発明による複合体本体、または固体電解質、セパレータ、電極、センサ、通電変色性の窓、ディスプレイ、コンデンサ、または、イオン伝導性箔の製造のための本発明の方法により製造される成形部品または複合体本体の使用に関する。

本発明はさらに、本発明による成形部品または複合体本体、または本発明により製造される成形部品または複合体本体を含んでなるセパレータ、固体電解質、電極、センサ、通電変色性の窓、ディスプレイ、キャパシタもしくはイオン伝導性の箔、および上記に定義したセパレータ、固体電解質もしくは電極またはこれらの2つ以上の組み合わせを含んでなる電気化学的電池に関する。

特に、この電気化学的電池は、自動車用電池、電気器具用電池またはフラット型電池として用いることができる。

さらに、本発明はまた、上記のように電気化学的電池からなる自動車用電池、電気器具電池またはフラット型電池を提供する。

実施例

原則として、本発明による方法で起こることを説明するために、本明細書に3つの図を添付する。

図1に、押出機および補助押出機を有する押出機による正極箔の製造の模式図を示す。

図2に、本発明によって、用いる混合物の、PETシートと共に行う同時押し出しの模式図を示す、

図3に、正極 (LiMn_2O_4) および負極箔 (MCMB) 製造の模式図を示す。

第一に、概略図として図1に示される本発明による製造方法の原理を、Werner und Pfeidererによる同方向回転、完全噛み合い二軸スクリーナーZSKに関する実施例として説明する。

同方向回転および完全噛み合い、したがってセルフクリーニングの押出機 (E) は、加熱回路により温度制御できる複数 (15まで) の可変適合個別ゾーンからなる。

成分の添加。

a) ポリマー (P) を、流体ミキサーにより顔料および可塑剤の一部に均一に分散させた。添加は配合秤量機により行った。押出機は必要に応じ窒素で不活性化した。

b) 必要な場合、可塑剤は定量ポンプによって押出機の均質化セクションに添加した。

c) 導電性ブラック (LR) は、補助押出機 (SE) により均質化相に添加した。補助押出機は単軸または二軸押出機であった。必要な場合、均一熔融ポリマー、可塑剤および導電性ブラックそして、適切な場合、分散樹脂は、補助押出機により調製して、側部から主押出機に導入した。シートは、フラットシートダイを用いて押し出し、カレンダーにかけた。必要な場合、シートは2枚のシー

ト、例えばポリエチレンテレフタレート、PETの間に同時押し出した (図2)。電池箔の厚みは、 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ であった。

本発明による製造方法の効果の中で、以下を挙げることができる。

1. 溶媒は、無しで済ませることができる
2. 電池箔の乾燥は、無しで済ませることができる
3. 抽出および抽出溶媒は、無しで済ませることができる
4. シートは、更なる前処理無しに電池に組み込むことができる
5. 顔料のより均一な分散
6. フィルムのよりよい機械的安定性 (キャスト技術により製造されるのに比べて)。

実施例1：正極箔の調製

4.910 g LiMn_2O_4

1.310 g ポリ（フッ化ビニリデン）／ヘキサフルオロプロペン共重合体 K y n a r（登録商標）2801（E l f A t o c h e m）

1.030 g 導電性カーボンブラック S u p e r（登録商標）P（MMMカーボン）

2.740 g トリブチルホスフェート（T B P）

押出機の構成：

10の可変加熱式加熱ゾーンを備える同方向回転二軸主押出機 Z S K 3 0。

第4ゾーンに6の可変加熱式加熱ゾーンを備える同方向回転二軸補助押出機 Z S K 3 0。

調製

K y n a r（登録商標）2801と5部のプロピレンカーボネートおよび442 g／hの導電性ブラック S u p e r（登録商標）Pの配合物180 g／hを、補助押出機 Z S K 3 0の第一ゾーンに計り入れた。それに加え、1075 g／hのプロピレンカーボネートを補助押出機の均質化セクション（ゾーン2）にポンプで送入了。この熔融物を主押出機の均質化セクション（ゾーン4）に導入した。それに加え、K y n a r（登録商標）2801の15.1部、 LiMn_2O_4 の81.1部およびプロピレンカーボネート3.8部の混合物2600 gを主押出機の第一ゾーンに計り入れた。2台の押出機の内部温度は150℃であった。5mmのギャップを有する加熱可能なフラットフィルムダイ（150℃）を通して熔融物を送出し、2枚のP E Tシートの間と同時に押し出しし、それからカレンダーにかけた。

得られたシートは、以下の特徴を有した：

表面抵抗： 140オーム

シート厚さ： 100～500 μm

実施例2：負極箔の調製

組成

5600g MCMB (大阪瓦斯)
1500g ポリ (フッ化ビニリデン) /ヘキサフルオロプロペン共重合体Kynar (登録商標) 2801 (Elf Atochem)
400g 導電性ブラックSuper (登録商標) P (MMM Carbon)
2500g トリブチルホスフェート (TBP)

押出機構成：実施例1を参照のこと

調製

100部のKynar (登録商標) 2801と5部のプロピレンカーボネートおよび150g/hの導電性ブラックSuper (登録商標) Pの配合物180g/hを補助押出機ZSK30の第一ゾーンに計り入れた。それに加え、841g/hのプロピレンカーボネートを補助押出機の均質化セクション (ゾーン2) にポンプで送入した。この溶融物を、主押出機の均質化セクション (ゾーン4) に導入した。

それに加え、Kynar (登録商標) 2801の15.1部、MCMB80.8部およびプロピレンカーボネート3.4部の混合物2600g/hを主押出機の第一ゾーンに計り入れた。2台の押出機の内部温度は、150℃であった。

5mmのギャップを有する加熱可能なフラットフィルムダイ (150℃) を通して溶融物を送出し、2枚のPETシートの上に同時押し出しし、それからカレンダーにかけた。

得られたシートは、以下の特徴を有した。

表面抵抗： 80オーム

シート厚さ： 50-300 μm

上記の正極および負極箔の調製を、模式的に図3に示す。

実施例3：セパレータ箔の調製

3000g ポリ (フッ化ビニリデン) /ヘキサフルオロプロペン共重合体Kynar (登録商標) 2801 (Elf Atochem)

2000g Aerosil (登録商標) の (AE) R 812 (Degussa)

5000g トリブチルホスフェート

調製

30部のKynar (登録商標) 2801、20部のAerosil (登録商標) R 812および50部のトリブチルホスフェートの混合物4500g/hを10の可変加熱式加熱ゾーンを備えた同方向回転二軸押出機ZSK40に計り入れる。押出機内の内部温度は150℃である。溶融物は、1mmのギャップ幅を有する加熱可能なフラットフィルムダイを通して送出し、2枚のPETシートの間に同時押し出しし、それからカレンダーにかける。

シート厚さ：20～100μm

実施例4

3000g ポリメタクリレート (Luryl、登録商標) PMMA G88、BASF

2000g Aerosil (登録商標) R 812 (Degussa)

5000g トリブチルホスフェート

調製は実施例3と同様

実施例5

3000g ポリアクリロニトリル (Dralon (登録商標) T、Bayer)

2000g Aerosil (登録商標) R 812 (Degussa)

5000g トリブチルホスフェート

調製は実施例3と同様

実施例6

3000g ポリエチレン (Lupolen、登録商標)、BASF

2000g Aerosil (登録商標) R 812 (Degussa)

5000g トリブチルホスフェート

調製は実施例3と同様

実施例7

3000g ポリプロピレン (Novolen、登録商標)、BASF
2000g Aerosil (登録商標) R 812 (Degussa)
5000g トリブチルホスフェート

調製は実施例3と同様

実施例8

3000g ポリ (フッ化ビニリデン) /ヘキサフルオロプロペン共重合体
Kynar (登録商標) 2801 (Elf Atochem)
2000g Aerosil (登録商標) R 812 (Degussa)
5000g ジブチルカーボネート

調製は実施例3と同様

実施例9

3000g ポリ (フッ化ビニリデン) /ヘキサフルオロプロペン共重合体
Kynar (登録商標) 2801 (Elf Atochem)
1500g Aerosil (登録商標) R 812 (Degussa)
1000g ウォラストナイト (Tremmin (登録商標) 8000 EST、
Quarzwерke、Frechen)
5000g トリブチルホスフェート

調製は実施例3と同様

実施例10

2000g ポリ (フッ化ビニリデン) /ヘキサフルオロプロペン共重合体
Kynar (登録商標) 2801 (Elf Atochem)
1000g ポリ (エチレンオキシド) (Polyox (、登録商標)、Un
ion Carbide
2000g Aerosil (登録商標) R 812 (Degussa)
5000g ジブチルカーボネート

調製は実施例3と同様。

実施例11

実施例1による正極箔、実施例2による負極箔および実施例3によるセパレータ箔を使用し、以下の構造を有する複合体本体を温度140℃で積層することによって、組み立てた。

正極箔／金属格子箔（アルミニウム）／正極箔

セパレータ箔

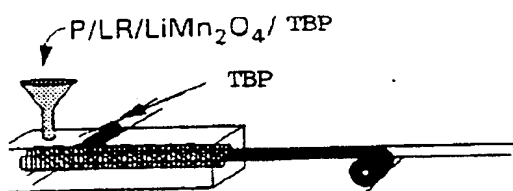
負極箔／金属格子箔（銅）／正極箔

複合体本体は、 LiPF_6 のジメチルカーボネート／エチレンカーボネート1モル溶液中に30分間浸漬し、それからフラット型電池ジャケットに挿入した。

複合体本体はふくらみに対し良好な耐性を有した。

【図1】

1. E



2. E + SE

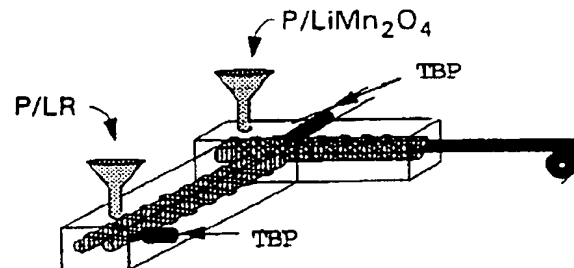


Fig. 1

【図2】

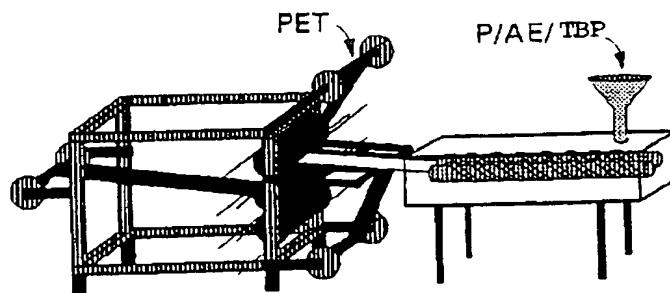


Fig. 2

【図3】

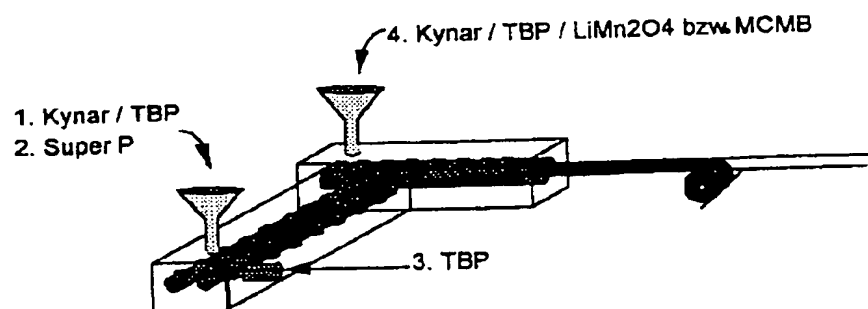


Fig. 3

【手続補正書】特許法第184条の8条1項

【提出日】平成11年3月10日（1999. 3. 10）

【補正内容】

また、ポリマー（アルキレン酸化物）を基剤とする固体電解質も公知であり、これら固体電解質は、例えば欧州特許公開第559317号、欧州特許公開第576686号、欧州特許公開第537930号、欧州特許公開第585072号および米国特許第5279910号各明細書に記載されている。そこに記載されているポリエーテルは、終端基または官能基、例えば（メタ）アクリロイル基により変性され、かつ固体電解質として使用される前にエネルギー注入（熱、光）により架橋されている。加えて、それらは伝導性を改善するために、一般に伝導性の塩、例えばLiPF₆を含む。そこに記載されている系を製造する方法は、従来のキャストイング、積層および圧縮成形法を含む。

米国特許第5348824号は、そこに定義されるポリマーとリチウム塩を含んでなる固体ポリマー電解質の溶融押し出しによって、リチウム電池の正極を被覆する方法に関する。欧州特許第145498号は、同様に伝導性の塩、有機ポリマーおよび可塑剤の混合物を溶融ブレンドし、例えば押し出しによって、溶融体からシートを製造することにより、電気化学的電池に適した成形部品を製造する方法を記述している。こうして得られるシートの電気化学的負荷容量は、一般に不十分である。

これら全ての方法は、非常に複雑でおよび／または圧力に対する耐性および／または熱安定性に関して不満足な成形部品となるという共通点を有する。

したがって、本発明の目的は、そのような成形品の製造のために改善された方法を提供し、かつ、製造方法によって、本質的に特別な微細構造と改善された機械的性質を有する成形部品を提供することである。

特に、顔料IIIの存在およびここにおいて用いられる以下に定義するような特別な工程パラメータにより、固体電解質、セパレータまたは電極として用いた場合に、全て従来の公知の系と比較して、改善された短絡耐性、強化された、特に120℃を超える高温での耐圧性、およびより優れた多孔性を示す成形部品が得

られ、しかも、それに加えて、リチウムの樹枝状結晶形成の持続する抑制が可能である。さらに、顔料の存在は、改善されたサイクル安定性および電気化学的電池のより高い電流定格の原因となる。もう一つの点は、優先的に使われる塩基性の固体III aを採用する場合、電気化学的電池の調整の間に形成される酸は除去または中和される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		International Application No.
IPC 6 H01M4/04 H01M6/40 H01M10/40 H01M4/02		PCT/EP 98/01763
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 6 H01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 348 824 A (DUVAL MICHEL) 20 September 1994 cited in the application see claims 1-20 ---	1-13
A	EP 0 145 498 A (RAYCHEM LTD) 19 June 1985 see claims 1-16 ---	1-13
A	US 5 230 843 A (HOWARD ROBERT E ET AL) 27 July 1993 see claims 1-8 ---	1-13
A	GB 1 078 895 A (W.R. GRACE & CO.) 9 August 1967 see claims 1-22 --- -/-	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
8 July 1998		16/07/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Battistig, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 98/01763

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 514 461 A (MEGURO KAZUHIRO ET AL) 7 May 1996 see claims 1-9 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/EP 98/01763

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5348824 A	20-09-1994	CA 2109246 A EP 0651454 A JP 7161362 A AT 150587 T DE 69309067 D DE 69309067 T JP 7060129 A	27-04-1995 03-05-1995 23-06-1995 15-04-1997 24-04-1997 26-06-1997 07-03-1995
EP 0145498 A	19-06-1985	CA 1254613 A DE 3485832 A JP 1861842 C JP 60151979 A US 5013619 A US 4818643 A	23-05-1989 27-08-1992 08-08-1994 10-08-1985 07-05-1991 04-04-1989
US 5230843 A	27-07-1993	AT 141343 T AU 2707688 A DE 3855476 D DE 3855476 T EP 0322169 A ES 2090015 T GR 3020863 T JP 2084507 A JP 2622410 B US 5230949 A US 5126219 A US 5093197 A	15-08-1996 22-06-1989 19-09-1996 02-01-1997 28-06-1989 16-10-1996 30-11-1996 26-03-1990 18-06-1997 27-07-1993 30-06-1992 03-03-1992
GB 1078895 A		DE 1496123 A FR 1515826 A	13-03-1969 17-06-1968
US 5514461 A	07-05-1996	JP 7173323 A US 5626805 A	11-07-1995 06-05-1997

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B
(81)指定国	E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), E A (A M, A Z, B Y, K G, K Z, M D, R U, T J, T M), A L, A U, B G, B R, B Y, C A, C N, C Z, G E, H U, I L, J P, K R, K Z, L T, L V, M X, N O, N Z, P L, R O, R U, S G, S I, S K, T R, U A, U S		
(72)発明者	ブロンステルト, ベルント ドイツ国、D-67166、オターシュタット、ツアンダーシュトラッセ、35		
(72)発明者	メーヴァルト, ヘルムート ドイツ国、D-76855、アンヴァイラー、マルクヴァルトシュトラッセ、16		
(72)発明者	ケスラー, トーマス ドイツ国、D-67105、シフアーシュタット、ムターシュタター、シュトラッセ、113		
(72)発明者	ブルクハルト, ウヴェ ドイツ国、D-67468、フランケンシュタイン、ハウプトシュトラッセ、67		
(72)発明者	ヘネンベルガー, フローリーアン ドイツ国、D-67117、リムブルガーホーフ、ヒェノーファー、シュトラッセ、8		